(12) DEMANDE INTELLATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE LE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



(43) Date de la publication internationale 8 avril 2004 (08.04.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 2004/029311 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C22C 21/00, H01G 9/045, 9/055, C22F 1/02, 1/04
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002778
- (22) Date de dépôt international:

22 septembre 2003 (22.09.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité : 02/11774 24 septembre 2002 (24.09.2002) F.
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): PECHINEY RHENALU [FR/FR]; 7, place du Chancelier Adenauer, F-75116 Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): BOEHM, Matthieu [FR/FR]; 30, rue Vaucanson, F-38500 Voiron (FR). BUTRUILLE, Jean-Rémi [FR/FR]; 127, impasse de la Souchière, F-38330 Montbonnot Saint Martin (FR).
- (74) Mandataire: MOUGEOT, Jean-Claude; Pechiney, 217, cours Lafayette, F-69451 Lyon Cedex 06 (FR).
- (81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,

DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: REFINED ALUMINIUM STRIP OR SHEET FOR ELECTROLYTIC CAPACITORS

(54) Titre: FEUILLE OU BANDE EN ALUMINIUM RAFFINE POUR CONDENSATEURS ELECTROLYTIQUE

(57) Abstract: The invention relates to a thin strip or sheet of refined aluminium of purity greater than 99.9 %, which is intended for the production of electrolytic capacitor anodes. According to the invention, the 10 nm-deep surface area of the strip or sheet comprises aluminium carbide, the atomic content thereof ranging between 5 and 25 % and, preferably, between 10 and 20 %.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet une feuille ou bande mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9 %, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, comportant dans la zone superficielle de profondeur 10 nm du carbure d'aluminium à une teneur atomique comprise entre 5 et 25 %, et de préférence entre 10 et 20 %.



Feuille ou bande en aluminium raffiné pour condensateurs électrolytiques

5 Domaine de l'invention

L'invention concerne les feuilles ou bandes minces en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99.9%, qui, après avoir subi un traitement de surface de piqûration (« etching ») destiné à augmenter leur surface spécifique, sont utilisées à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, notamment de condensateurs haute tension.

Etat de la technique

10

- L'effet de la surface de l'aluminium raffiné sur son aptitude à l'etching a été étudié par de nombreux auteurs qui ont mis en évidence l'influence de deux paramètres principaux :
 - la couche d'oxyde superficielle
 - les impuretés et dopants ségrégés en surface.
- En ce qui concerne la couche d'oxyde superficielle, Osawa et Fukuoaka ont récemment fait la synthèse des connaissances dans ce domaine (Hyomen Gijutsu (2000) 51(11) 1117-1120). Des études ont montré que les piqûres peuvent être initiées autour de cristallites présentes dans la couche d'oxyde, deux types ayant été identifiés : γ-Al₂O₃ et MgAl₂O₄ (spinelle). Les piqûres sont initiées dans des fissures qui sont associées avec la cristallisation du film d'oxyde.
 - Plusieurs demandes de brevets mentionnent également l'importance de la cristallisation de la couche d'oxyde, notamment JP 08222487 et JP 08-222488 (Mitsubishi Aluminium), JP 2000-216063 et JP2000-216064 (Nippon Foil Mfg), dans lesquels l'effet de la quantité de γ -Al₂O₃ est revendiquée.
- La demande de brevet JP 10-189397 (Sumitomo Light Metal Industries) mentionne l'importance de MgAl₂O₄ (spinelle), présentée comme facteur favorable pour l'initiation des piqûres.

10

15

25

30

Plusieurs brevets mentionnent l'effet bénéfique d'une hydratation importante de la couche d'oxyde, un traitement d'immersion dans l'eau bouillante en présence de divers additifs permettant d'obtenir une augmentation de l'aptitude à l'etching des feuilles, par exemple JP 08-306592 (Kobe Steel), JP 2000-232038 (Kobe Steel), JP 05-006840), (Nippon Seihaku), JP 07-150279 (Nippon Seihaku), JP 07-297089 (Nippon Seihaku), US 5417839 (Showa Aluminum) et JP 06-104147 (Sumitomo Light Metal Industries).

En ce qui concerne les impuretés et dopants ségrégés en surface, il est connu que de nombreuses impuretés présentes dans le métal lors de la coulée, ajoutées volontairement ou provenant des minerais utilisés, et se ségrégeant en surface lors des différentes étapes de transformation, en particulier au laminage à chaud et au traitement thermique final, ont un rôle sur l'aptitude des feuilles à l'etching.

Les principales impuretés connues pour affecter l'etching sont citées par Osawa et Fukuoka. Le bismuth ségrège à l'interface oxyde-aluminium et peut avoir un effet néfaste de même que le bore. Le magnésium ségrège à la surface de la couche d'oxyde. Le plomb et l'indium sont connus pour ségréger jusqu'à la profondeur de 50 nm et pour avoir un effet favorable sur l'etching. Fukuoka a décrit les profils de ségrégation en surface du bore, du magnésium, du fer et du bismuth (Journal. of Japan Institute of Light Metals, 51 (7) 2001, pp 370-377).

20 Plusieurs brevets revendiquent le profil en profondeur d'impuretés telles que le plomb, le bismuth et l'indium, notamment JP 57-194516 (Toyo Aluminium), US5128836 (Sumitomo Light Metal) et la demande EP 1031638 au nom de la demanderesse.

Le brevet EP0490574 de Showa Aluminium décrit l'effet favorable d'un enrichissement de surface de 16 éléments, soit en surface de la couche d'oxyde, soit à l'interface entre la couche d'oxyde et le métal, soit en surface de la couche d'oxyde et à l'interface. Le rapport de concentration mesuré à la sonde ionique est compris entre 1,2 et 30.

La demande de brevet JP 04-062820 (Showa Aluminium) décrit des feuilles contenant de 1 à 50 ppm de carbone, et présentant un enrichissement en carbone dans la couche de surface d'épaisseur 0,1 µm de 5 à 300 fois la concentration à cœur. Le carbone en surface provient de la ségrégation en surface du carbone à cœur.

L'invention a pour but de fournir des feuilles et bandes d'aluminium raffiné présentant une meilleure aptitude à l'etching que celles de l'art antérieur, et permettant d'améliorer encore les performances des condensateurs électrolytiques fabriqués à partir de ces feuilles et bandes.

5

Objet de l'invention

L'invention a pour objet une feuille ou bande mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9%, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, comportant dans la zone superficielle de profondeur 10 nm du carbure d'aluminium à une teneur atomique comprise entre 5 et 25%, et de préférence entre 10 et 20%.

Description de l'invention

15

20

25

30

10

L'invention repose sur la découverte, au cours d'essais réalisés par la demanderesse, de feuilles d'aluminium raffiné présentant des aptitudes exceptionnelles à l'etching, et conduisant à une amélioration sensible de la capacité des condensateurs réalisés à partir de ces feuilles. De nombreuses caractérisations de ces feuilles ont été réalisées pour comprendre l'origine de cette performance exceptionnelle, et ont mis en évidence qu'elles contenaient une quantité inhabituelle de carbure d'aluminium, situé à l'interface entre le métal et l'oxyde.

Deux méthodes analytiques ont permis de mettre en évidence le carbure d'aluminium formé, l'ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), également appelé XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), et la microscopie électronique à transmission ou TEM (Transmission Electron Microscopy).

L'utilisation de l'XPS a montré la formation de carbure après recuit ($Al_4C_3 \approx 282 \text{ eV}$ en prenant comme référence la position 72,8 eV pour le pic d'aluminium métal). Les espèces carbures des métaux sont observés sur le pic de carbone C 1s à des énergies comprises entre 283 et 281 eV, comme indiqué dans la base de données XPS du NIST (National Institute of Standards and Technology), ou dans le manuel de C.D. WAGNER, W.M. RIGGS, L.E. DAVIS, J.F. MOULDER, « Handbook of X-ray

20

25

30

Photoelectron Spectroscopy», Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division.

Plus précisément pour les carbures d'aluminium, l'article de C. Hinnen, D. Imbert, J.M. Siffre, P. Marcus: « An in situ XPS Study of Sputter-deposited Aluminium Thin Films on Graphite », Applied Surface Science, 78, (1994), 219-231, mentionne pour Al₄C₃ un pic 282,4 eV. L'article de B. Maruyama, F.S. Ohuchi, L. Rabenberg: « Catalytic Carbide Formation at Aluminium-Carbon Interface », Journal of Materials Science Letters, 9, (1990), pp. 864-866 indique pour Al₄C₃ un pic 281,5 eV, et pour l'oxycarbure un pic 282,5 eV.

Les analyses XPS angulaires dans l'article de P. J. Cumpson: « Angle –resolved XPS and AES Depth-Resolution and a General Comparison of Properties of Depth-Profile Reconstruction Methods », Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 73 (1995), pp. 25-52, montrent que les carbures, contrairement au carbone superficiel dû à la contamination de l'échantillon par l'atmosphère, sont localisés sous la couche d'oxyde. Les carbures présentent un profil angulaire comparable à celui de l'aluminium métal qui, par définition, est localisé sous la couche d'oxyde.

La méthode XPS permet d'obtenir une analyse quantitative de la surface des matériaux. Cette méthode est maintenant largement reconnue, et les résultats sont exprimés en % atomique. Le % atomique de carbure étant influencé par l'importance des couches superficielles (carbone de contamination, épaisseur de la couche d'oxyde), une méthode a été définie pour obtenir une quantification indépendante de ces paramètres.

Les carbures et le métal étant tous deux situés sous la couche d'oxyde et donc influencés de façon identique par les couches superficielles, la méthode proposée est d'établir le rapport des % atomiques de carbure d'aluminium et d'aluminium sous forme métal. On utilise donc le % de carbure d'aluminium dans l'aluminium métal qui est calculé de la façon suivante :

% carbure dans Al métal = % atomique de carbure / (% atomique de carbure + % atomique d'Al métal) *100. Les pourcentages d'aluminium métal et de carbure sont déterminées par des mesures XPS : l'angle d'analyse est de 45° entre l'analyseur et la surface, la source est la raie Al Kα mono-chromatisée (1486,8 eV).

10

15

20

25

30

Des examens TEM réalisés après dissolution sélective de l'aluminium confirment la présence de carbure sous la couche d'oxyde par leur cristallographie (Al₄C₃).

Les examens TEM mettent en évidence de façon indiscutable, mais plus difficilement quantifiable, la présence de carbure d'aluminium pour les feuilles et bandes l'invention. L'effet favorable du carbure d'aluminium a été observé pour des concentrations atomiques dans l'aluminium comprises entre 5 et 25%, et son origine a été recherchée.

Comme le carbone est très peu soluble dans l'aluminium solide (moins de 0,1 ppm) et que le carbure formé est très stable, ceci implique que le carbone contenu dans la masse de l'aluminium est bloqué sous forme de carbure, et ne peut pas migrer vers la surface, comme le suggèrent les publications suivantes :

L. Svendsen and A. Jarfors: « Al-Ti-C Phase Diagram », Materials Science and Technology, 1993 Vol.9,

R.C. Dorward: Discussion of « Comments on the Solubility of Carbon in Molten Aluminium », Metallurgical Transactions A, 1990, Vol. 21A,

C. Qiu, R. Metselaar : « Solubility of Carbon in liquid Al and Stability of Al_4C_3 « , Journal of Alloys and Compounds, 1994, 216, 55-60.

Il est donc impossible que les carbures présents en surface proviennent d'une ségrégation de carbone interne. Il s'agit au contraire d'un carbone venu de l'extérieur, qui a réagi avec l'aluminium en surface à température élevée.

La fabrication des feuilles et bandes selon l'invention se fait de manière connue jusqu'à l'étape de recuit final. Elle comporte l'élaboration d'aluminium raffiné de pureté au moins égale à 99, 9%. Le procédé de raffinage utilisé peut être, soit un raffinage électrolytique dit "3 couches", tel que décrit dans les brevets FR 759588 et FR 832528, soit un procédé par ségrégation tel que décrit dans le brevet FR 1594154. Le métal est coulé sous forme de plaques, homogénéisé, ensuite laminé à chaud, puis à froid jusqu'à l'épaisseur finale, qui est de l'ordre de 0,1 mm. La gamme de fabrication comporte généralement un recuit intermédiaire entre le laminage à chaud et le laminage à froid, et un autre entre deux passes de laminage à froid. Enfin la feuille ou la bande est soumise à un recuit final sous gaz neutre, par exemple l'argon, à une température comprise entre 500 et 580°C.

Pour obtenir les feuilles et bandes selon l'invention, on introduit dans le gaz neutre un gaz contenant des atomes de carbone susceptibles de former à la température du recuit final du carbure d'aluminium. On peut utiliser par exemple du méthane CH₄ ou d'autres dérivés gazeux du carbone tels que le propane, le butane, l'isobutane, l'éthylène, l'acétylène, le propène, le propyne, le butadiène, etc..

La présence de cristallites d'oxydes est bien connue pour être favorable à l'etching, et les inventeurs émettent l'hypothèse que l'incorporation de carbure sous la couche d'oxyde a un effet similaire, et permet d'augmenter la densité de cristallites en surface, et donc la densité des tunnels, améliorant ainsi la capacité du condensateur.

Exemple

10

On a préparé 12 échantillons de feuille d'aluminium raffiné de pureté 99,99% selon la gamme de transformation est la suivante :

- coulée d'une plaque et homogénéisation de cette plaque 30 h à 600°C,
- laminage à chaud et à froid jusqu'à l'épaisseur 0,125 mm
- 15 recuit intermédiaire de 30 h à 200°C,
 - laminage à froid jusqu'à l'épaisseur 0,1 mm,
 - recuit final sous argon dans les conditions décrites au tableau 1, en ajoutant, pour les échantillons selon l'invention, 5 ou 10% de méthane dans l'argon.

On a mesuré ensuite la capacité des condensateurs réalisés à partir des échantillons piqûrés selon le procédé suivant: les feuilles d'aluminium sont électrolysées dans une solution contenant 5% de HCl et 15% de H₂SO₄ avec une densité de courant continu de 200 mA/cm² pendant 60 s à 85°C. Les feuilles sont ensuite électrolysées dans une solution à 5% HCl, avec une densité de courant continu de 50 mA/cm² pendant 8 mn à 80°C. La formation de l'oxyde est réalisée à une tension de 450 V dans une solution de borate d'ammonium. La capacité est mesurée en µF/cm², mais ramenée ensuite en pourcentage par rapport à une feuille raffinée de référence. Les résultats obtenus sont rassemblés au tableau 1.

20

25



Tableau 1

Echantillon	% CH ₄ dans	Température	Durée de	% carbure en	Capacité (%)
	Ar	de recuit	recuit (h)	surface	
1	5	545°C	15	7	97
2	5	545°C	10	3	101
3	5	570°C	15	12	112
4	5	570°C	10	8	105
5	10	545°C	15	15	108
6	10	545°C	10	12	111
7	10	570°C	15	23	107
8	10	570°C	10	18	106
9	0	520°C	20	0	95
10	0	545°C	15	0	98
11	0	570°C	10	0	97
12	0	595°C	5	0	99

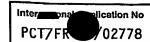
On constate une amélioration de la capacité pour 7 des échantillons 1 à 8 pour lesquels le recuit final a été effectué en ajoutant du méthane à l'argon, et plus spécialement pour les 4 échantillons 5 à 8, pour lesquels l'addition de méthane était supérieure, la moyenne étant de 108% au lieu de 104% pour les échantillons 1 à 4, et 97% pour les échantillons 9 à 12 selon l'art antérieur.

Revendications

- 5 1. Feuille ou bande mince en aluminium raffiné de pureté supérieure à 99,9%, destinée à la fabrication d'anodes de condensateurs électrolytiques, comportant dans la zone superficielle de profondeur 10 nm du carbure d'aluminium à une teneur atomique comprise entre 5 et 25%.
- Feuille ou bande selon la revendication 1, caractérisée en ce que la teneur atomique en carbure d'aluminium de la zone superficielle est comprise entre 10 et 20%.
- Procédé de fabrication de feuilles et bandes selon l'une des revendications 1 ou
 2, comportant la coulée d'une plaque d'aluminium raffiné, son homogénéisation, un laminage à chaud, un laminage à froid et un recuit final sous atmosphère neutre, caractérisé en ce qu'on mélange au gaz neutre un gaz contenant des atomes de carbone.
- 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gaz contenant des atomes de carbone appartient au groupe constitué par le méthane, le propane, le butane, l'isobutane, l'éthylène, l'acétylène, le propène, le propyne et le butadiène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT





A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C22C21/00 H01G9/045

H01G9/055

C22F1/02

C22F1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C22C C22F H01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CAPLUS STN; ISOYAMA, EIZO ET AL: "Aluminium foil containing carbon for electrolytic capacitor"	1-4
	XP0002242041 cited in the application Database accession no: 1992:460914 abstract -& JP 04 062820 A (SHOWA ALUM CORP) 27 February 1992 (1992-02-27)	
A	FR 2 790 008 A (PECHINEY RHENALU) 25 August 2000 (2000-08-25) cited in the application the whole document	1-4
	-/	

Y Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
Special categories of cited documents: A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance E" earlier document but published on or after the international filing date L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the international search report
23 February 2004	03/03/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer
NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Patton, G

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 02778

.(Continua	tion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PCT/FR 02778
ategory °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	EP 0 490 574 A (SHOWA ALUMINIUM CO LTD) 17 June 1992 (1992-06-17) cited in the application the whole document	1-4
	·	
ļ		
	·	·
	•	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ormation patent family members

Interponal Application No PC17FF 02778

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 4062820	A 27-02-1992	NONE	
FR 2790008	A 25-08-2000	FR 2790008 A1 CN 1264906 A EP 1031638 A1 JP 2000252170 A KR 2000058136 A US 6471793 B1	25-08-2000 30-08-2000 30-08-2000 14-09-2000 25-09-2000 29-10-2002
EP 0490574	A 17-06-1992	JP 3130054 B2 JP 4213810 A JP 3130055 B2 JP 4213811 A JP 3130056 B2 JP 4213812 A CN 1063178 A ,B DE 69118131 D1 DE 69118131 T2 EP 0490574 A1 KR 9513775 B1 US 5518823 A US 5165372 A	31-01-2001 04-08-1992 31-01-2001 04-08-1992 31-01-2001 04-08-1992 29-07-1992 25-04-1996 14-08-1996 17-06-1992 15-11-1995 21-05-1996 24-11-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C22C21/00 H01G9/045

H01G9/055

C22F1/02

C22F1/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C1B 7 C22C C22F H01G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Α	DATABASE CAPLUS STN; ISOYAMA, EIZO ET AL: "Aluminium foil containing carbon for electrolytic capacitor" XP0002242041 cité dans la demande Database accession no: 1992:460914 abrégé -& JP 04 062820 A (SHOWA ALUM CORP) 27 février 1992 (1992-02-27)	1-4
А	FR 2 790 008 A (PECHINEY RHENALU) 25 août 2000 (2000-08-25) cité dans la demande le document en entier -/	1-4

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	χ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
 Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée 	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
23 février 2004	03/03/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31–70) 340–3016

Fonctionnaire autorisé

Patton, G

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demail Inte	mationale No
PCT/FI	/02778

		PCT/FI /02778	
C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pe	ertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 490 574 A (SHOWA ALUMINIUM CO LTD) 17 juin 1992 (1992-06-17) cité dans la demande le document en entier		1-4
	·		
٠			
	·		
	·		
	·		
	T/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (iulilet 1992)	<u>.</u>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs ammembres milles de brevets

		PCT/FR 02778				
Document brevet cité Date de au rapport de recherche publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication		
JP	4062820	Α	27-02-1992	AUCL	JN	
FR	2790008	A	25-08-2000	FR CN EP JP KR US	2790008 A1 1264906 A 1031638 A1 2000252170 A 2000058136 A 6471793 B1	25-08-2000 30-08-2000 30-08-2000 14-09-2000 25-09-2000 29-10-2002
EP	0490574	A	17-06-1992	JP JP JP JP CN DE EP KR US	3130054 B2 4213810 A 3130055 B2 4213811 A 3130056 B2 4213812 A 1063178 A ,B 69118131 D1 69118131 T2 0490574 A1 9513775 B1 5518823 A 5165372 A	31-01-2001 04-08-1992 31-01-2001 04-08-1992 31-01-2001 04-08-1992 29-07-1992 25-04-1996 14-08-1996 17-06-1992 15-11-1995 21-05-1996 24-11-1992

Demanda Internationale No